



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

257313

(11) (B1)

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>

C 08 G 59/50

(22) Přihlášeno 30 10 86

(21) PV 7877-86.A

(40) Zveřejněno 17 09 87

(45) Vydáno 15 02 89

(75)

Autor vynálezu

KADLEČEK FRANTIŠEK, VAVŘINEC LADISLAV ing., PÁDEL JOSEF, ÚSTÍ nad Labem  
MLEZIVA JOSEF prof. dr. ing. DrSc., PARDUBICE  
BROTÁNEK PAVEL ing., DĚČÍN

## (54) Způsob přípravy aminového tvrdidla epoxidových pryskyřic

Řešení se týká přípravy kapalného tvrdidla epoxidových pryskyřic s vysokým vodíkovým ekvivalentem, použitelného pro bezrozpouštědlové systémy. Jeho podstatou je příprava kapalného aminového tvrdidla, spočívající v přidání roztoku epoxidové pryskyřice v dicyklohexyletheru nebo v technických směsích obsahujících alespoň 5 % dicyklohexyletheru vedle jiných vysokovroucích organických kapalin k nadbytku polyaminu nebo směsi polyaminu s cyklohexylaminem za teplot 10 až 160 °C v molárním poměru epoxidové pryskyřice k polyaminu nebo ke směsi polyamin - cyklohexylamin 1:2 až 1:10. Popsaných tvrdidel může být použito při zpracování licích epoxidových pryskyřic, plastbetonů, vyztužených konstrukčních plastů, tmelů, lepidel a nátěrových hmot.

Vynález řeší přípravu kapalného aminového tvrdidla epoxidových pryskyřic na bázi aduktu epoxidových pryskyřic a polyaminů.

V patentové literatuře bylo popsáno použití benzylalkoholu jako ředidla aduktových tvrdidel epoxidových pryskyřic, které umožňuje výrazné snížení viskozity a zlepšení zpracovatelnosti vytvrzovaných kompozic. Při jeho použití v tlustších vrstvách vytvrzovaných výrobků se předpokládá trvalé zadržetí tohoto nereaktivního ředidla ve hmotě vytvrzené pryskyřice, takže dochází k jejímu trvalému změkčení. Benzylalkohol není významněji fyziologicky závadný a jeho použití pro uvedené účely je bez zdravotních problémů. Ovšem teplota varu (t.v.) benzylalkoholu je 205,4 °C, což má za následek, že v tenkých vrstvách se po delší době část benzylalkoholu vypaří do ovzduší. Dalším nedostatkem benzylalkoholu je jeho sklon k oxidaci vzdušným kyslíkem, což má za následek snižování účinnosti polyaminového tvrdidla tvorbou solí se vznikající kyselinou benzoovou. Benzylalkohol je pak vzhledem k víceetapové přípravě poměrně drahou surovinou.

Zjistili jsme, že lepší výsledky než s benzylalkoholem se dosáhnou při použití dicyklohexylaetheru jako ředidla aduktových tvrdidel. Dicyklohexylether má teplotu varu 241 až 244 °C, tedy výrazně vyšší než benzylalkohol a následkem toho má nižší tenzi par a jeho ztráty odpařením z tenkých vrstev za pokojových teplot jsou zanedbatelné. Také jeho viskozita (7,0 mPa.s při 20 °C) je nižší než benzylalkoholu (7,6 mPa.s při 20 °C), což má za následek jeho vyšší účinek jako ředidla. Proti oxidaci vzdušným kyslíkem je stálý a vznik kyselin nelze prokázat ani po dlouhodobém vystavení kyslíku. Je fyziologicky velmi málo závadný - na kůži je neškodný až slabě škodlivý, na oko je zcela neškodný a jeho jedovatost vyjádřená LD<sub>50</sub> je 10,42 ml/kg, což je méně než např. u dibutylftalátu.

Ekonomicky výhodnější než použití čistého dicyklohexyletheru je použití technických frakcí izolovaných z destilačních zbytků odpadajících při rektifikaci cyklohexanon-cyklohexanolové směsi na posledních rektifikačních kolonách zpracovávajících produkty katalytické oxidace cyklohexanu. Obdobné produkty odpadají také při výrobě cyklohexanonu z fenolu. Odpady z obou výroby cyklohexanonu jsou tmavé, páchnoucí kapaliny, které se běžně likvidují spalováním. Z těchto odpadů lze frakcionací, nejlépe za sníženého tlaku získat bezbarvé produkty o t.v. 160 až 200 °C při 26,7 kPa, které obsahují různé množství dicyklohexyletheru vedle 2-(1-cyklohexenyl)cyklohexanonu a dalších složek. Cena těchto vysokovroucích kapalin s obsahem 5 až 90 % dicyklohexyletheru je zlomkem ceny benzylalkoholu. Jejich viskozita je 5,5 až 7,2 mPa.s při 20 °C.

Princip přípravy kapalných tvrdidel epoxidových pryskyřic aduktového typu, použitelných zejména pro lící kompozice, např. pro plastbetony, lící podlahoviny aj., spočívá v tom, že se použije epoxidová pryskyřice o relativní molekulové hmotnosti 200 až 800, obsahující více než jednu epoxidovou skupinu v molekule a polyamin obsahující nejméně 3 aktivní aminové vodíky v molekule, nebo směs polyaminu obsahujícího nejméně 4 aktivní aminové vodíky a cyklohexylaminu. Molární poměr epoxidové pryskyřice a polyaminu, resp. směsi polyaminu a cyklohexylaminu je v rozmezí 1:2 až 1:10. Příprava aduktového tvrdidla spočívá v tom, že se k polyaminu nebo jeho směsi s cyklohexylaminem, případně i za přítomnosti dicyklohexyletheru přidá při teplotě 10 až 120 °C za míchání roztok epoxidové pryskyřice v dicyklohexyletheru a vzniklá reakční směs se zahřívá na teplotu 50 až 160 °C po dobu 0,1 až 10 hodin.

Optimální teplota pro mísení složek je 50 až 70 °C, optimální teplota pro následnou reakci je 90 až 120 °C. Tento postup je pro tepelné zvládnutí reakce výhodnější než zředění aduktu dicyklohexyletherem až po reakci. Pro přípravu kapalných tvrdidel se jeví optimální poměr polyaminu nebo jeho směsi s cyklohexylaminem k epoxidové pryskyřici 2:1 až 4:1, optimální množství dicyklohexyletheru nebo jeho technické směsi z odpadu výroby cyklohexanonu 5 až 20 % hmot. Optimální hmotnostní poměr polyaminu s minimálně 4 aktivními vodíky v molekule a cyklohexylaminu je 95 až 85 k 5 až 15.

Dicyklohexylether nebo jeho technické směsi obsahující nejméně 5 % hmot. dicyklohexyletheru lze pro přípravu tvrdidel také kombinovat se známými organickými ředidly o t.v. vyšší než 180 °C, jako je benzylalkohol, laurylalkohol, butyl-diethylenglykol a různé aromatické, cykloalifatické i alifatické uhlovodíky.

Pro přípravu tvrdidla lze použít libovolnou sloučeninu obsahující v molekule více než jednu glycidyletherovou, glycidylesterovou nebo glycidylaminovou skupinu i produkty epoxidace nenasyčených sloučenin, obsahující více než jednu oxiranovou skupinu v molekule.

Jako polyamin obsahující nejméně 3 aktivní vodíky v molekule lze použít např. N-cyklohexyl-1,3-diaminopropan, N-aminoethylpiperazin, adukty monoglycidyletherů na diaminy a další. Jako polyamin obsahující nejméně 4 aminové aktivní vodíky v molekule lze použít např. ethylen-diamin, diethylentriamin, triethylentetramin, hexamethyldiamin, izomerní trimethylhexamethyldiaminy, menthandiamin, isoforondiamin, m-fenylendiamin, 4,4'-diaminodifenylmethan, tripropyldiamin a další, nebo jejich směsi. Místo cyklohexylaminu lze použít také benzylamin nebo oktadecylamin, ale vlastnosti získaných tvrdidel jsou méně výhodné.

K rychlému vytvrzování lze použít i přídavku známých urychlovačů jako vody, alkoholů, fenolů, terc. aminů, Mannichových bází, hydroxykarboxylových kyselin, síry aj.

Připravená aduktová tvrdidla lze s výhodou použít pro vytvrzování epoxidových licích pryskyřic, plastbetonů, lepidel, nátěrových hmot, elektroizolačních materiálů, vyztužených konstrukčních materiálů a podobně. Jejich výhodou je dávkování ve větším množství než běžných polyaminových tvrdidel jako např. diethylentriaminu a tím menší citlivost na nepřesnosti v dávkování. Ve srovnání s diethylentriaminem jako tvrdidlem lze dosáhnout vyšší mechanické pevnosti. Použitý dicyklohexylether netěká z výrobku a zůstává zadrženo v polymerní síti.

Předmět vynálezu je dále doložen příklady provedení, jimiž se však jeho rozsah nikterak neomezuje.

#### P ř í k l a d 1

Ke 400 g diethylentriaminu a 50 g cyklohexylaminu se při 50 °C za míchání přidá 282 g epoxidové pryskyřice připravené reakcí dianu s epichlorhydrinem v alkalickém prostředí (obsahující 0,33 molu epoxidových skupin ve 100 g), zředěné 70 g čistého dicyklohexyletheru a zahřáté na 60 °C. Nastane reakce spojená s vývojem tepla. Chlazením se udržuje teplota na 90 °C. Po přidání veškerého roztoku pryskyřice se teplota obsahu reaktoru udržuje 2 hodiny na 90 °C, pak se ochladí a sfiltruje. Získá se tvrdidlo o viskozitě 520 mPa.s při 25 °C a o aminovém čísle 825 mg KOH/g.

#### P ř í k l a d 2

Použije se postup jako v příkladu 1, jen místo čistého dicyklohexyletheru se použije frakce o t.v. 175 až 185 °C při tlaku 26,7 kPa, o indexu lomu při 20 °C 1,482 5 a viskozitě 4,7 mPa.s při 20 °C, připravená frakcionací destilačního zbytku z rektifikační kolony cyklohexanon-cyklohexanolové směsi získané katalytickou oxidací cyklohexanu. Získá se tvrdidlo o viskozitě 430 mPa.s při 25 °C a o aminovém čísle 820 mg KOH/g.

#### P ř í k l a d 3

Licí kompozice připravená ze 100 g epoxidové pryskyřice obsahující 0,51 molu epoxidových skupin ve 100 g byla vytvrzena 22 g tvrdidel připravených podle příkladů 1 a 2. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce.

257313

4

Tvrdidlo	1	2
mez pevnosti v tahu (MPa)	50,8	51,2
mez pevnosti v ohybu (MPa)	78,7	85,2
modul pružnosti v ohybu (MPa)	3 058	3 071
rázová houževnatost (Dynstat) (KJ.m <sup>-2</sup> )	0,45	0,78
tvarová stálost za tepla dle Vicata (°C)	57	59

## P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy aminového tvrdidla epoxidových pryskyřic reakcí epoxidové pryskyřice s nadbytkem polyaminu nebo směsi polyaminu s cyklohexylaminem při teplotách 10 až 160 °C v molárním poměru epoxidové pryskyřice k polyaminu nebo směsi polyaminu s cyklohexylaminem 1:2 až 1:10, vyznačený tím, že se reakce provede v prostředí dicyklohexyletheru nebo ve směsi vysokovroucích ředidel, obsahující nejméně 5 % hmot. dicyklohexyletheru.